ChinaXiv合作期刊

中国低活化马氏体钢在液态 Pb-Bi 中的脆化现象

杨 旭[1,2] 廖 波[1] 刘 坚[2] 严 伟[2] 单以银[2] 肖福仁[1] 杨 柯[2]

1 燕山大学材料科学与工程学院 秦皇岛 066004

2 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 为了评价反应堆候选结构材料与液态金属的相容性，本工作针对低活化马氏体钢在液态 Pb-Bi 共晶中的拉伸脆化现象，采用 2 种拉伸速率的拉伸实验，研究了中国低活化马氏体钢(CLAM)在 200~500 ℃范围内的 Ar 气和液态 Pb-Bi 共晶环境中的拉伸断裂行为。结果表明，在 Ar 气环境中拉伸时，CLAM 钢均为韧性断裂；而在液态 Pb-Bi 共晶环境中拉伸时，在 300~450 ℃温度下会出现脆性断裂现象。在 300~450 ℃脆化温度区间内试样强度变化不大，但总延伸率显著降低，出现“韧谷”现象。然而拉伸温度在低于或高于脆化温度区间时，脆断现象消失，总延伸率回复到与对比试样相同水平。在更低的拉伸速率下，CLAM 钢发生“韧谷”现象的温度区间明显扩大，表明拉伸速率对 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 共晶中的脆化也有影响。经低温回火硬化后，CLAM 钢在液态 Pb-Bi 共晶中出现拉伸脆化现象是由于液态 Pb-Bi 接触裂纹尖端后造成表面能降低，进而降低临界解理应力而发生脆性断裂。

关键词 CLAM 钢，液态金属脆化，Pb-Bi 共晶，温度，应变速率

中图分类号 TG142.12 文章编号 0412-1961(2017)×-××-×

Embrittlement Phenomenon of China Low Activation Martensitic Steel in Liquid Pb-Bi

YANG Xu[1,2], LIAO Bo[1], LIU Jian[2], YAN Wei[2], SHAN Yiyin[2], XIAO Furen[1], YANG Ke[2]

1 College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016，China

Correspondent: YANG Ke, professor, Tel: (024) 23971628, E-mail: kyang@imr.ac.cn

Manuscript received 2016-12-27, in revised form 2017-03-04

ABSTRACT China low activation martensitic (CLAM) steel has been considered as the primary candidate structural material for application in fusion systems because of its good thermal conductivity and low thermal

收稿日期 2016-12-27 定稿日期 2017-03-04

作者简介 杨 旭，男，1990 年生，博士

通讯作者 杨 柯，kyang@imr.ac.cn，主要从事先进钢铁结构材料的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00576

金属学报预发布

chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

expansion ratio. In this work, the tensile behavior of the CLAM steel in liquid lead-bismuth eutectic was investigated to assess the compatibility of CLAM steel with liquid metal. The CLAM steel was tempered before test. The tensile tests were performed in liquid lead-bismuth eutectic and argon gas respectively at different temperatures ranging from 200 ℃ to 500 ℃ under different strain rates. All the specimens ruptured in ductile manner in argon gas environment, exhibiting obvious necking and dimples on the fracture surface. For those tested in liquid lead-bismuth eutectic, the specimens behaved ductile fracture when the test temperature was below 250 ℃, but fractured in brittle cleavage manner in the temperature range of 300~450 ℃. The embrittlement mainly occurred after necking, showing typical river pattern on the fracture surface with slight necking trace, and obvious cracking points were observed to initiate at the fracture edge and propagated towards the center of the specimen, namely, the appearance of the ductility trough that shows significant degradation in total elongation while no noticeable differences in strength compared with the tested specimens in argon gas environment. Furthermore, the brittle fracture disappeared and total elongation recovered when the tensile tests were performed out of the embrittlement temperature range. In slower strain rate tensile (SSRT) tests, the temperature range of the ductility trough greatly expanded and brittle fracture occurred at temperatures below 250 ℃. The results indicate that CLAM steel is susceptible to embrittlement in liquid lead-bismuth eutectic. This is because the contact of the liquid metal with the cracking tip leads to a decrease of the interfacial energy, which further reduces the critical cleavage stress and facilitates the brittle fracture. Both temperature and strain rate are evidenced in this work to have an effect on the embrittlement of CLAM steel.

KEY WORDS CLAM steel, liquid metal embrittlement, Pb- Bi eutectic, temperature, strain rate

低活化铁素体/马氏体(reduced activation ferritic/martensitic, RAFM)钢因具有良好的导热性和较低的膨胀率而被作为聚变反应堆包壳材料的候选材料。目前很多国家和地区都在研发自己的低活化钢[1~4]，如日本的 F82H 和 JLF-1，欧洲的 OPTIFER、MANNET 和 EUROFER97，以及美国的 ORNL-9Cr2WVTa，积累了大量相关实验数据。中国低活化马氏体(China low activation martensitic, CLAM)钢，也被作为聚变堆包壳候选结构材料之一。

在研究铁素体/马氏体(F/M)钢与液态金属的兼容性时发现，CLAM 钢和 EUROFER97 均会受到 Pb-Li 合金的腐蚀[5,6]。除腐蚀问题外，原来塑性很好的金属材料在液态金属中会发生脆化现象，延伸率显著下降，断裂形式表现出脆性断裂行为。液态金属致脆(liquid metal embrittlement, LME)的机制复杂，虽然已有很多相关研究，但对其机理目前尚无统一的认识[7]。现有研究[8,9]表明，脆化现象是材料的组织状态、服役应力条件、接触状态、温度和应变速率等多种因素共同作用的结果。通常认为，液态金属脆化现象只是在一定的温度区间内才会出现，在低于或高于该温度区间时，脆化现象就会消失，且韧性会回复到与未接触液态

chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01070v1

金属时相当的水平[8,9]。此外，应变速率对液态金属脆化现象也有非常大的影响[10~12]。

虽然 CLAM 钢在液态 Pb-Li 合金中拉伸时没有发现脆化现象[12]，但是 EUROFER 97 预接触液态 Pb-Li 合金 1000 h 后发现其延伸率发生了一定程度的下降[13]。由于在 Pb-Li 合金(Pb-17Li)中 Li 含量仅约为 1% (质量分数)，其成分与液态纯 Pb 非常接近，因此 F/M 钢在液态纯 Pb 中的腐蚀行为也得到了广泛关注。研究[14,15]表明，很多 F/M 钢在液态纯 Pb 中均会发生致脆现象。对 T91 钢的液态金属脆化现象研究[11,13,15]发现，T91 钢经过低温回火后其强度有所提高，在纯 Pb 和 Pb-Bi 共晶(lead-bismuth eutectic, LBE)中也会出现明显的脆断现象，且强度提高可显著提高材料对液态金属致脆的敏感性。此外，T91 钢在辐照和 Pb-Bi 共晶共同作用下也会出现液态金属致脆现象[16~19]。但是对 CLAM 钢在 Pb-Bi 共晶中是否发生脆化现象目前还未见报道。

本工作针对 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 共晶中可能出现的脆化现象，研究了 CLAM 钢在与液态 Pb-Bi 接触环境下的拉伸断裂行为。由于 CLAM 钢在未来的服役环境为中子辐照，材料会发生辐照硬化和肿胀，而强度的变化会显著影响钢在液态金属中的脆化行为[8, 9]，但由于辐照材料非常稀缺，因此参照 Long 等[11]的做法，采用低温回火模拟辐照硬化效果，以研究硬化的 CLAM 钢在液态金属中的致脆敏感性。此外，利用不同拉伸速率实验，研究了应变速率对 CLAM 钢在 Pb-Bi 共晶中脆化行为的影响。

1　实验方法

实验材料选用真空冶炼的 CLAM 钢，主要化学成分(质量分数，%)为：C 0.091，Cr 8.93，W 1.51，Mn 0.49，V 0.15，Ta 0.15，Fe 余量。热处理工艺为 980 ℃正火处理 30 min 后空冷，500 ℃回火处理 90 min 后空冷，冷速为 20 ℃/s。钢的显微组织为全马氏体，原奥晶粒尺寸约为 12 μm。20 mm 厚的 CLAM 轧板经过热处理后，加工成标准圆柱拉伸试样，试样平行段长度为 25 mm，直径为 4 mm，总长度为 60 mm。

实验所用 Pb-Bi 共晶合金的主要化学成分(质量分数)为：Pb 44.5%，Bi 55.5%，杂质 Mg、Al、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Sb 和 Cd 均小于 1×10^{-6}，Sn < 3×10^{-6}，Fe、Ag < 5×10^{-6}，Si < 10×10^{-6}。为了保证试样在液态金属中进行拉伸实验，需对拉伸夹具进行适当改造，如图 1 所示。在普通拉伸夹具内的螺纹端焊接一根金属管，直径与夹具相同，长度保证可以储存足够多的液态 Pb-Bi 共晶，使得拉伸试样断裂时两端的平行段仍然完全浸没在液态 Pb-Bi 共晶中。另一端的拉伸夹具加长，保证能够在金属管腔体内拉伸。实验前用线切割加工半圆柱型的 Pb-Bi 块体，使之能够放入金属管腔体内。用砂纸研磨除去 Pb-Bi 块体的表面氧化膜，研磨后密封以防止再次氧化。拉伸前将 Pb-Bi 块体熔化，倒入拉伸夹具的金属腔体内，为拉伸实验提供液态金属环境。对比试样在相同拉伸速率和相同实验温度下使用同一台拉伸机进行拉伸，实验全程通入 Ar 气作为保护气氛。

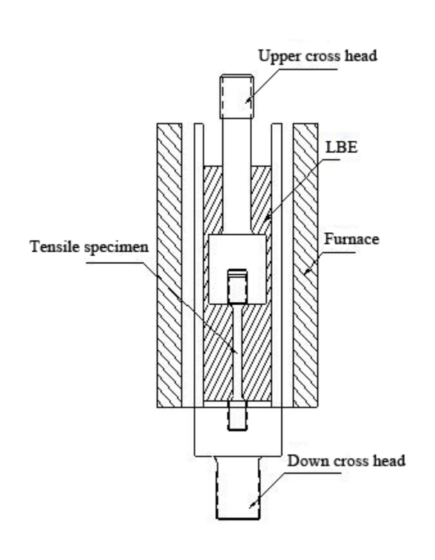


图 1 静态液态金属拉伸实验夹具示意图

Fig.1 Schematic of tensile set-up in static lead-bismuth eutectic (LBE)

拉伸设备为 MTS E45.105 型拉伸试验机，最大载荷为 50 kN，实验温度为 200~500 ℃。选用恒定夹头拉伸速率 0.15 和 0.015 mm/min 拉伸，对应起始应变速率为 1×10^{-4} 和 1×10^{-5} s^{-1}。拉伸前通入 Ar 气排除腔体内的空气，拉伸过程中持续通入 Ar 气防止液态 Pb-Bi 共晶和试样过度氧化。

拉伸实验结束后，取出断裂的拉伸试样。为了在不影响断口形貌的前提下除去表面残余 Pb-Bi，在过氧化氢(H_2O_2)、冰乙酸(CH_3COOH)和乙醇(C_2H_5OH)的混合溶液中浸泡清洗试样，3 种试剂体积比为 1:1:1。试样重量不再变化后，取出并在酒精中超声清洗。断裂试样在 S3400N 型扫描电镜(SEM)下进行断口形貌观察。

2 实验结果

2.1 拉伸性能

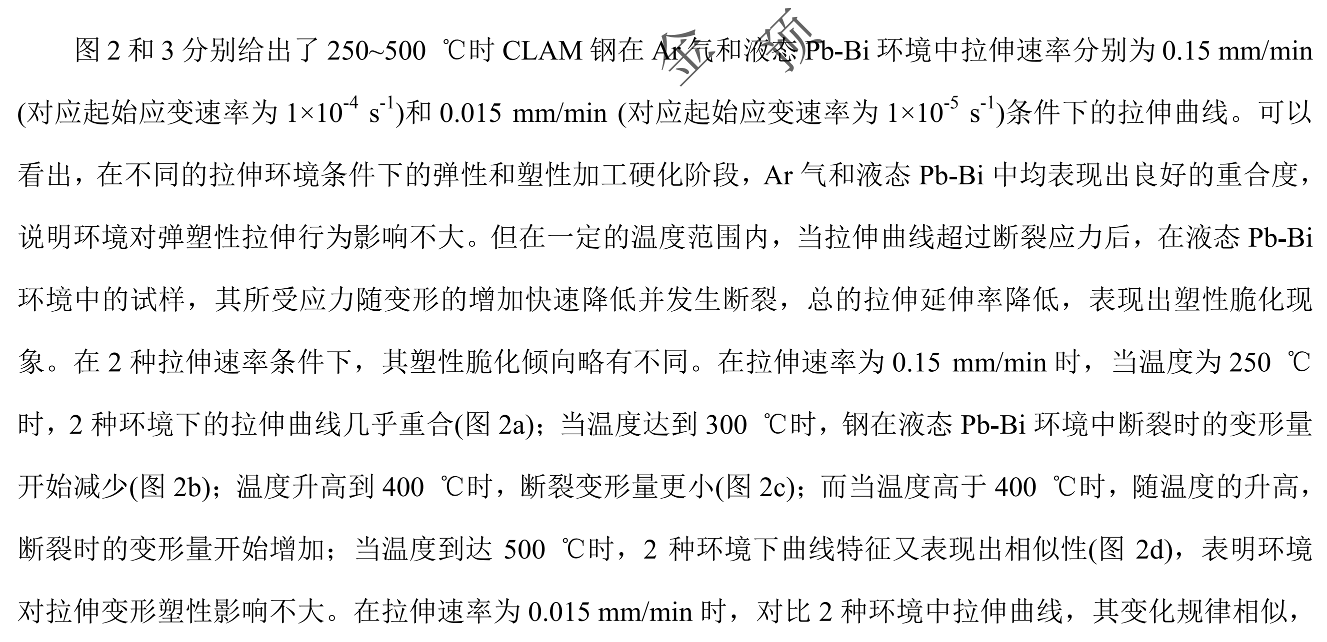


图 2 和 3 分别给出了 250~500 ℃时 CLAM 钢在 Ar 气和液态 Pb-Bi 环境中拉伸速率分别为 0.15 mm/min (对应起始应变速率为 1×10^{-4} s^{-1})和 0.015 mm/min (对应起始应变速率为 1×10^{-5} s^{-1})条件下的拉伸曲线。可以看出，在不同的拉伸环境条件下的弹性和塑性加工硬化阶段，Ar 气和液态 Pb-Bi 中均表现出良好的重合度，说明环境对弹塑性拉伸行为影响不大。但在一定的温度范围内，当拉伸曲线超过断裂应力后，在液态 Pb-Bi 环境中的试样，其所受应力随变形的增加快速降低并发生断裂，总的拉伸延伸率降低，表现出塑性脆化现象。在 2 种拉伸速率条件下，其塑性脆化倾向略有不同。在拉伸速率为 0.15 mm/min 时，当温度为 250 ℃时，2 种环境下的拉伸曲线几乎重合(图 2a)；当温度达到 300 ℃时，钢在液态 Pb-Bi 环境中断裂时的变形量开始减少(图 2b)；温度升高到 400 ℃时，断裂变形量更小(图 2c)；而当温度高于 400 ℃时，随温度的升高，断裂时的变形量开始增加；当温度到达 500 ℃时，2 种环境下曲线特征又表现出相似性(图 2d)，表明环境对拉伸变形塑性影响不大。在拉伸速率为 0.015 mm/min 时，对比 2 种环境中拉伸曲线，其变化规律相似，

chinaXiv:201703.01070v1

但与 Ar 气环境相比，CLAM 钢在液态 Pb-Bi 环境中断裂时的变形量开始减少的温度范围明显扩大(图 3)。仅在 200 ℃(图 3a)和 500 ℃时(图 3d)，2 种环境下拉伸曲线表现出相似性；而在 250~450 ℃范围内，均表现出断裂时的总应变量减小的现象，且在 300~350 ℃范围内，断裂时的总变形量最小。

对比 2 种拉伸速率及环境中的拉伸曲线可见，在 Ar 气环境中拉伸速率对拉线曲线影响不大，即对强度和塑性影响不大；而在液态 Pb-Bi 环境中，拉伸速率对强度影响不大，但显著影响断裂时的最大应变量，使塑性降低。

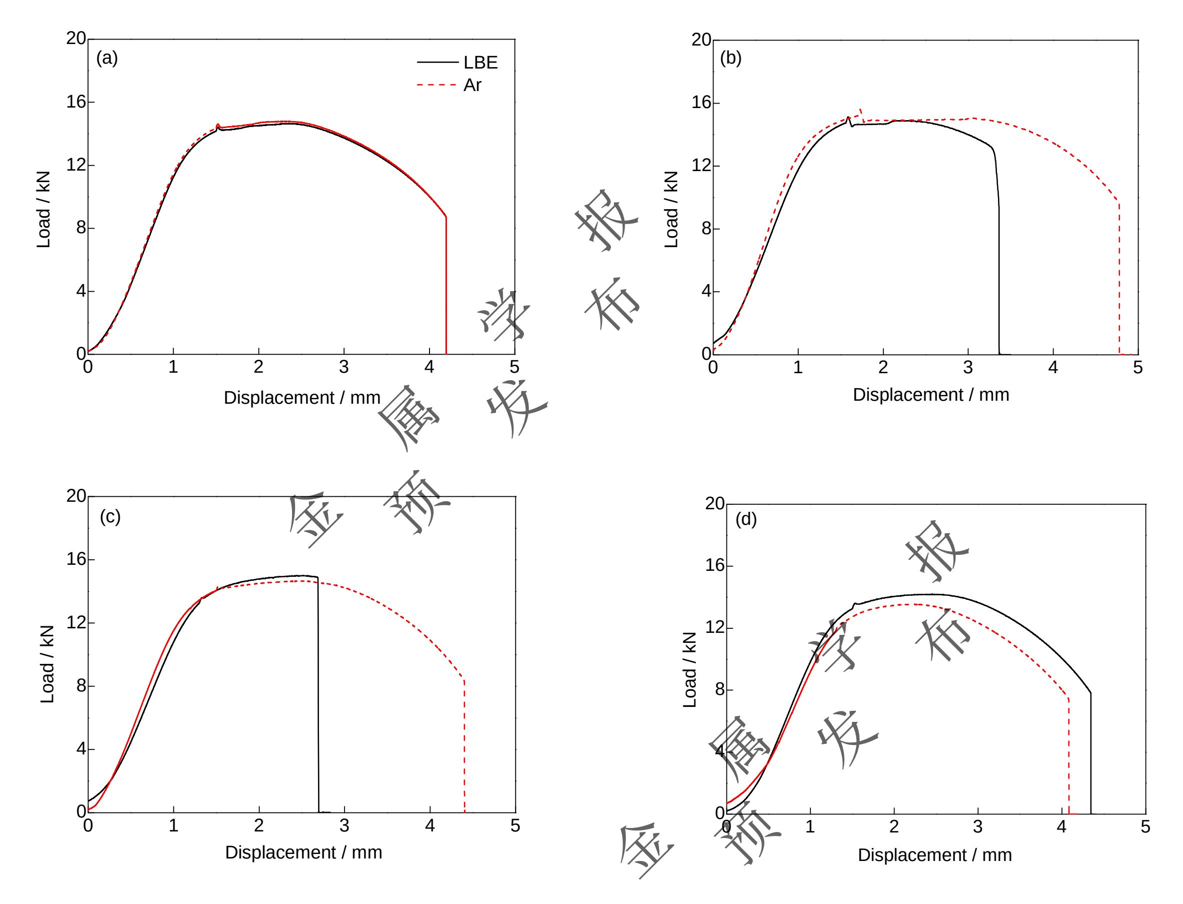
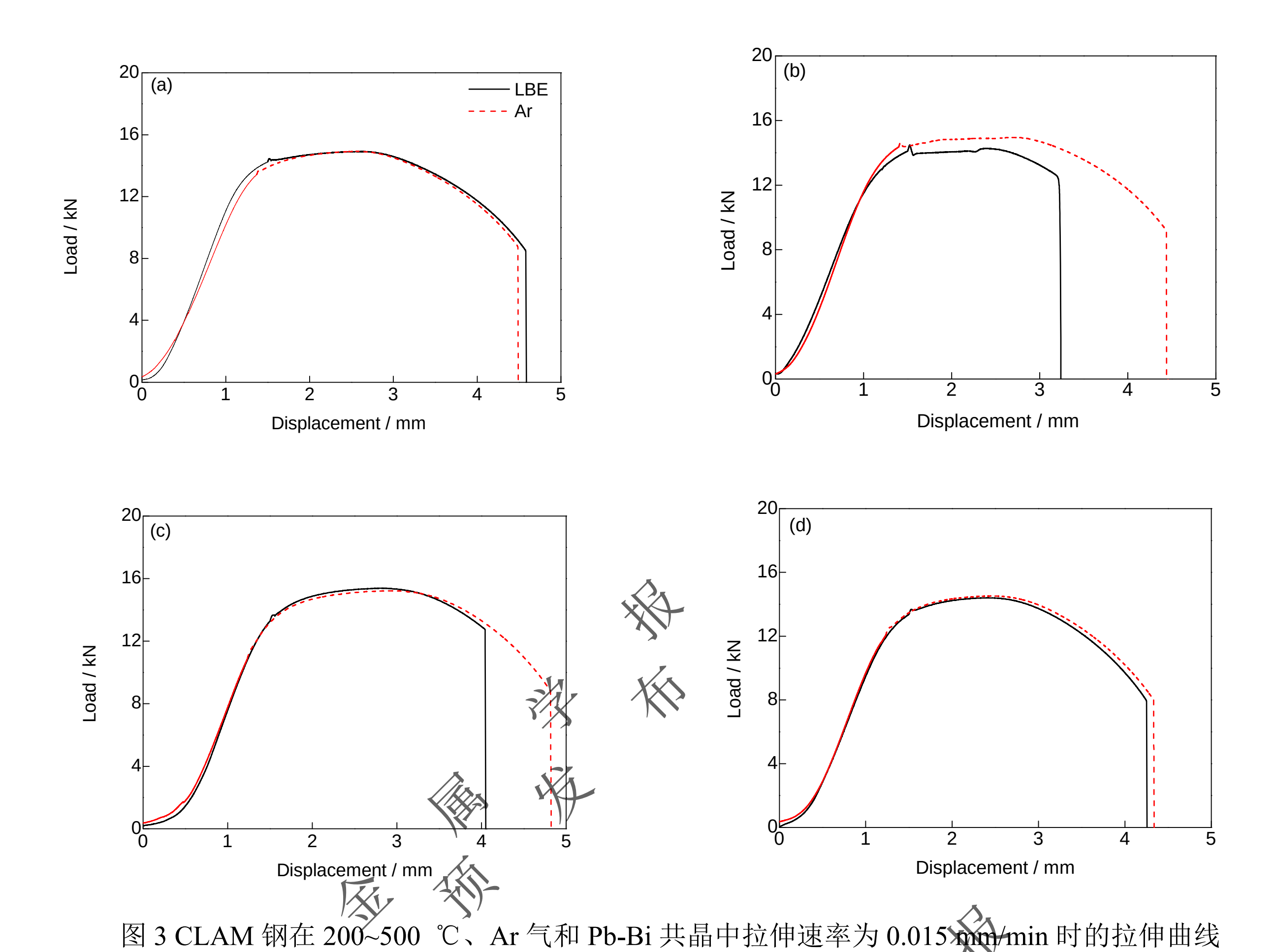


图 2 中国低活化马氏体(CLAM)钢在 250~500 ℃、Ar 气和 Pb-Bi 共晶中拉伸速率为 0.15 mm/min 时的拉伸曲线

Fig.2 Tensile curves of China low activation martensitic (CLAM) steel in Ar and LBE under tensile strain rate of 0.15 mm/min at 250 ℃ (a), 300 ℃ (b), 400 ℃ (c) and 500 ℃ (d)

chinaXiv:201703.01070v1
金属学报预发布

chinaXiv:201703.01070v1



金属学报预发布

图 3 CLAM 钢在 200~500 ℃、Ar 气和 Pb-Bi 共晶中拉伸速率为 0.015 mm/min 时的拉伸曲线

Fig.3 Tensile curves of CLAM steel in Ar and LBE under tensile strain rate of 0.015 mm/min at 200 ℃ (a), 250 ℃ (b), 450 ℃ (c) and 500 ℃ (d)

图 4 和 5 给出了 CLAM 钢在 2 种拉伸速率及 Ar 气和液态 Pb-Bi 环境中的屈服强度、抗拉强度和总延伸率随温度的变化规律。由图 4 可见，在不同的拉伸速率下，Ar 气及液态 Pb-Bi 环境对 CLAM 钢的屈服强度和抗拉强度影响不大；但拉伸速率对强度的影响则随拉伸变形温度有所不同。在拉伸速率为 0.15 mm/min 时，当拉伸变形温度低于 400 ℃时，强度随温度的升高变化不大；当拉伸变形温度高于 400 ℃时，随温度的升高，强度开始呈现降低的趋势。在拉伸速率为 0.015 mm/min 时，强度随温度的升高开始降低的温度则下降到 350 ℃，且随温度的升高，与高的拉伸速率相比，强度降低的幅度也有所增加。

然而，变形温度、变形速率及环境对 CLAM 钢的总延伸率有显著的影响。从图 5 可以看出，在应变速率为 0.15 mm/min 和 Ar 气环境中，当温度低于 350 ℃时，钢的总断裂延伸率随温度变化不大；但当温度高于 350 ℃时，随温度的升高，总断裂延伸率略有增加。而在液态 Pb-Bi 环境中，当温度高于 200 ℃时，随变形温度的升高，总伸长率明显降低；并在 400 ℃时，降低至最低值；之后随温度的升高，延伸率开始回升，并在 500 ℃时，回升至与 Ar 气环境相同的水平(图 5a)。这种在液态金属中在一定温度范围内出现延伸

ChinaXiv合作期刊

率降低的现象通常称之为“韧谷”现象[20]。

在拉伸速率为 0.015 mm/min 时，CLAM 钢在 Ar 气及液态 Pb-Bi 环境中的拉伸断裂总延伸率随温度的变化规律与拉伸速率为 0.15 mm/min 时相比可见，在 Ar 气环境中，延伸率开始增加的温度略有降低，下降到 250 ℃；而在液态 Pb-Bi 环境中，在 250~450 ℃范围内延伸率表现出明显降低，且降低幅度最大的温度出现在 300~350 ℃之间(图 5b)。降低拉伸变形速率，CLAM 钢出现的“韧谷”温度范围扩大且幅度增加。但 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中的力学性能优于 T91 钢。T91 在液态 Pb-Bi 环境中慢速拉伸时，“韧谷”现象的温度范围更加宽泛，介于 150~450 ℃之间[11]。

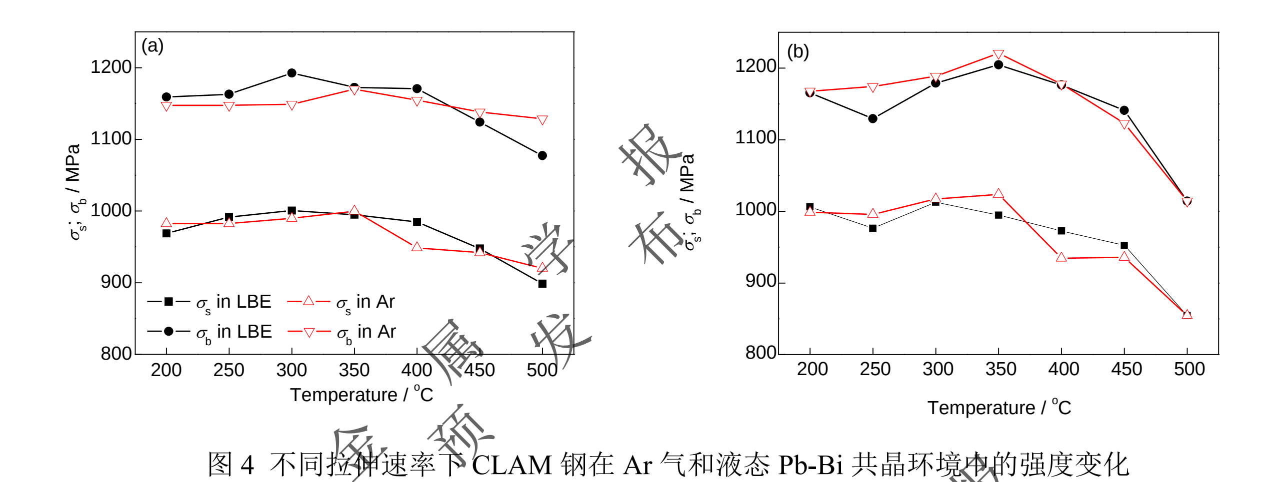


图 4 不同拉伸速率下 CLAM 钢在 Ar 气和液态 Pb-Bi 共晶环境中的强度变化

Fig.4 Variations of strength of CLAM steel in Ar and LBE under different tensile rates of 0.15 mm/min (a) and 0.015 mm/min (b) (σ_s—yield strength, σ_b—ultimate tensile strength)

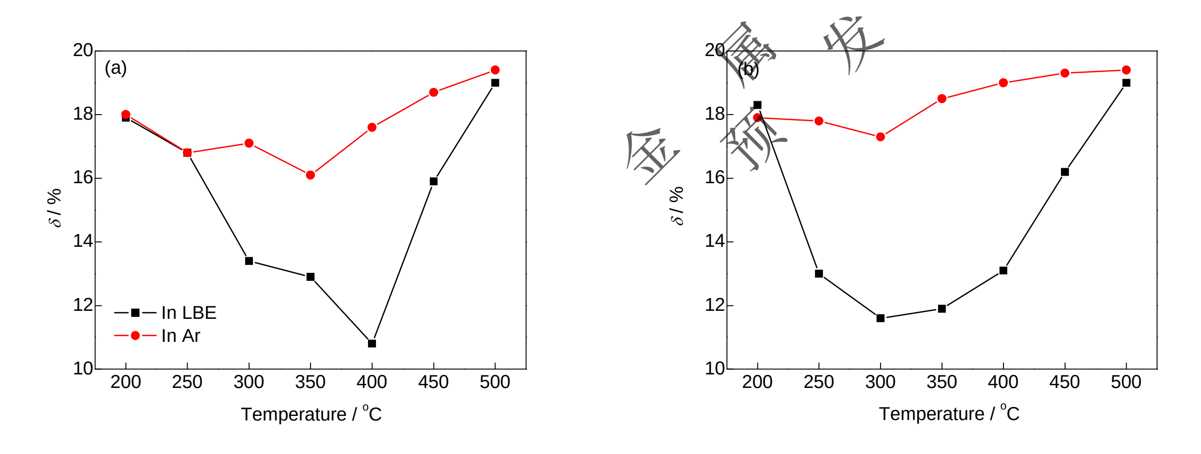


图 5 不同拉伸速率下 CLAM 钢在 Ar 气和液态 Pb-Bi 共晶环境中的总延伸率变化

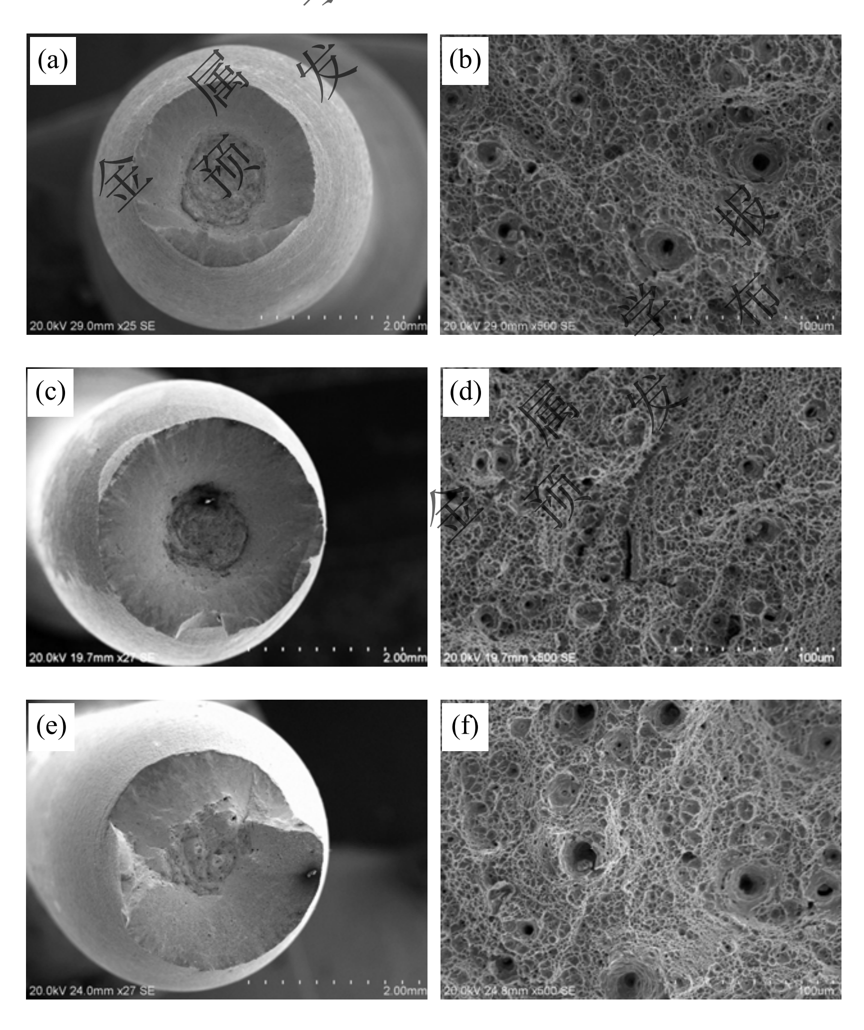
Fig.5 Variations of total elongation of CLAM steel in Ar and LBE under different tensile rates of 0.15 mm/min (a) and 0.015 mm/min (b) (δ— total elongation)

chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

2.2 断口形貌

图 6 为在 250~500 ℃、Ar 气环境中拉伸速率为 0.15 mm/min 时的宏观和微观断口形貌的 SEM 像。可以观察到断口发生明显的颈缩，且均为韧性断裂，断口中心为韧窝，直径及深度不一。而且随着温度升高，韧窝尺寸和深度略有增加，但是总体变化不大，试样有明显的颈缩，断口呈锥状断裂，因此 CLAM 钢在 Ar 气环境中的所有拉伸试样均发生微孔聚集型韧性断裂。图 7 为 CLAM 钢在 250~500 ℃液态 Pb-Bi 环境中不同温度下的宏观和微观断口形貌。可以观察到，在 250 ℃液态 Pb-Bi 中的拉伸断口仍为韧性断裂，断口形貌与在 Ar 气中的试样断口形貌没有明显差异。而在 300 和 400 ℃拉伸时，在 Pb-Bi 环境中的断口则明显不同，断口直径与拉伸前基本相同，试样发生少量的颈缩，呈现出典型的脆性解理断裂特征。从微观形貌可以观察到，试样断口呈现河流状花样，断口边缘有明显的裂纹萌生点，裂纹从起裂点以河流状方式向试样芯部扩展，其断裂方式为穿晶断裂。整个断口有明显的二次裂纹，材料提前发生断裂，进而导致塑性降低。当拉伸实验温度升高到 500 ℃时，在液态 Pb-Bi 中的拉伸断口仍以韧性断裂方式为主，微观断口形貌与在 Ar 气环境中拉伸时相差不大，此时 CLAM 钢的韧性发生回复。



金属学报预发布
chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01070v1

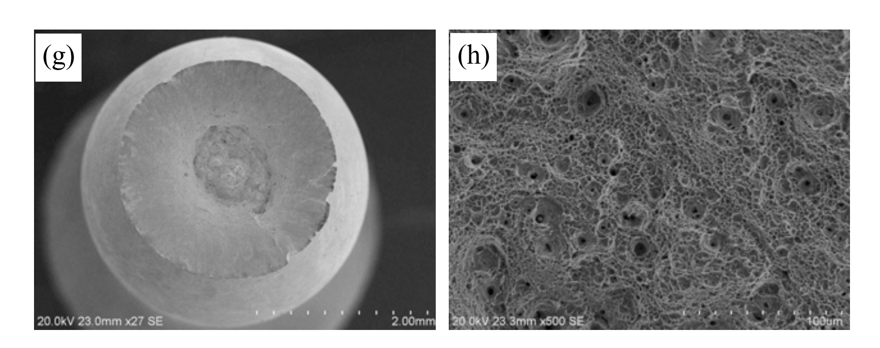
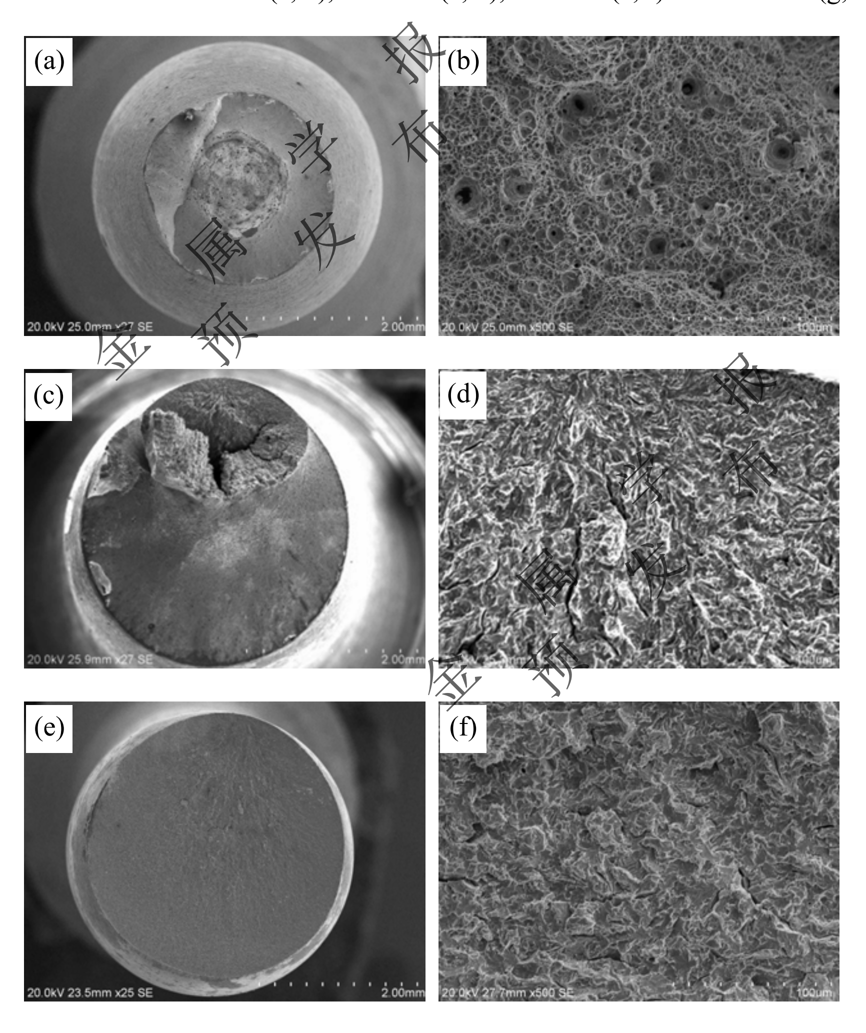


图 6 CLAM 钢在 250~500 ℃、Ar 气中拉伸速率为 0.15 mm/min 时拉伸断口的宏观和微观断口形貌的 SEM 像

Fig.6 Macro (a, c, e, g) and micro (b, d, f, h) tensile fracture SEM images of CLAM steel in Ar under strain rate of 0.15 mm/min at 250 ℃ (a, b), 300 ℃ (c, d), 400 ℃ (e, f) and 500 ℃ (g, h)



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01070v1

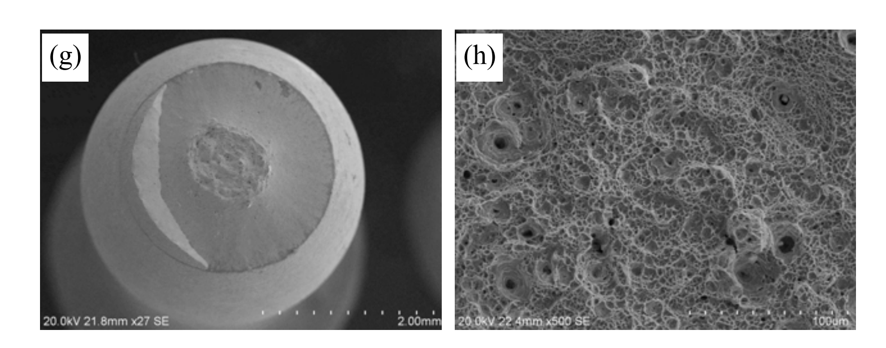
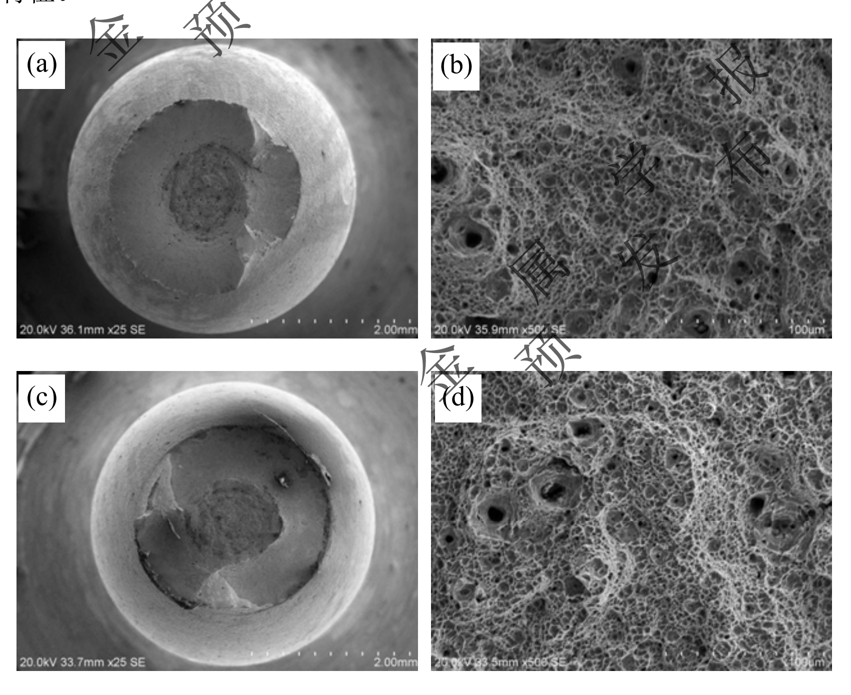


图 7 CLAM 钢在 250~500 ℃液态 Pb-Bi 中拉伸速率为 0.15 mm/min 时拉伸断口的宏观和微观断口形貌的 SEM 像

Fig.7 Macro (a, c, e, g) and micro (b, d, f, h) tensile fracture SEM images of CLAM steel in LBE under strain rate of 0.15 mm/min at 250 ℃ (a, b), 300 ℃ (c, d), 400 ℃ (e, f) and 500 ℃ (g, h)

图 8 和 9 为 CLAM 钢在 2 种环境下在拉伸速率为 0.015 mm/min 时的宏观和微观断口形貌的 SEM 像。由图可知，在 Ar 气环境中的断口与拉伸速率为 0.15 mm/min 时的断口没有明显的差异，均为韧性断裂，出现了大量的韧窝和明显的颈缩。而在液态 Pb-Bi 中慢速拉伸的断口则略有不同，在 250 ℃时的断口即呈现出典型的脆性断裂特征。

金属学报预发布



ChinaXiv合作期刊

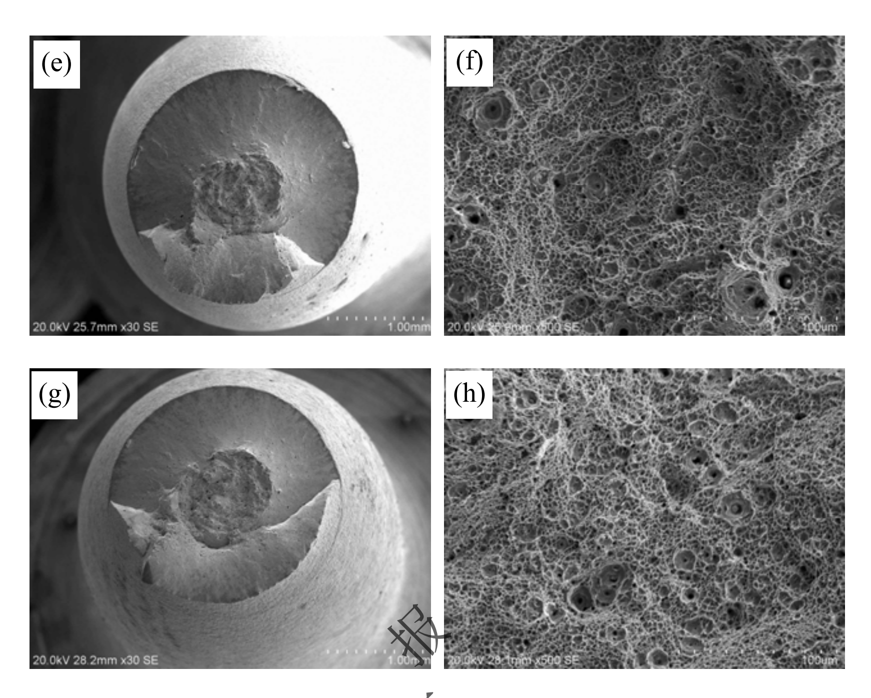
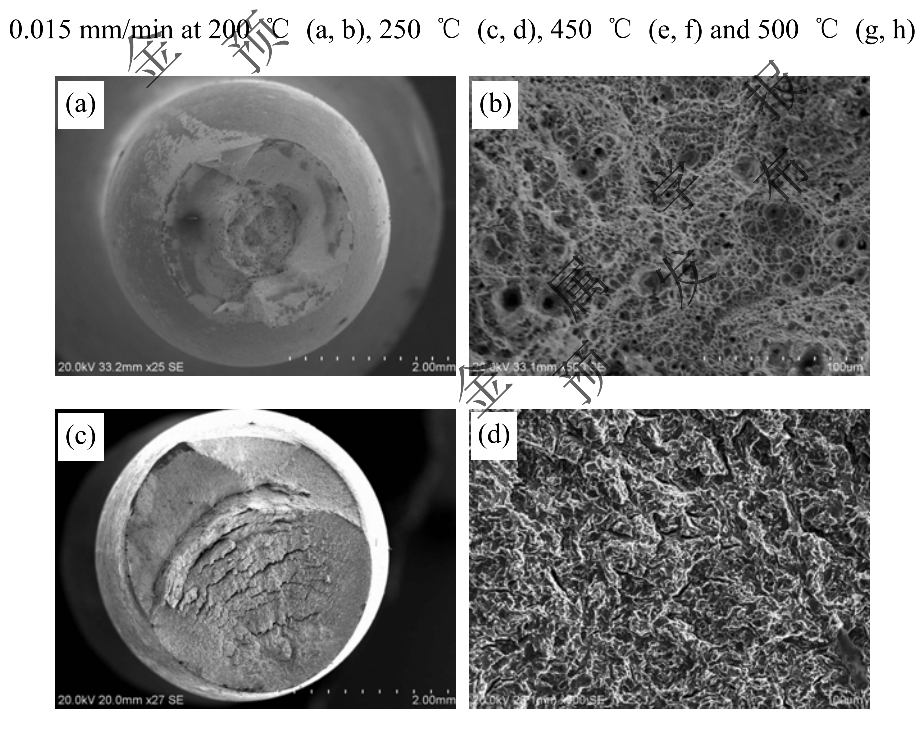


图 8 CLAM 钢在 200~500 ℃、Ar 气中拉伸速率为 0.015 mm/min 时拉伸断口的宏观和微观断口形貌的 SEM 像

Fig.8 Macro (a, c, e, g) and micro (b, d, f, h) tensile fracture SEM images of CLAM steel in Ar under strain rate of 0.015 mm/min at 200 ℃ (a, b), 250 ℃ (c, d), 450 ℃ (e, f) and 500 ℃ (g, h)



chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

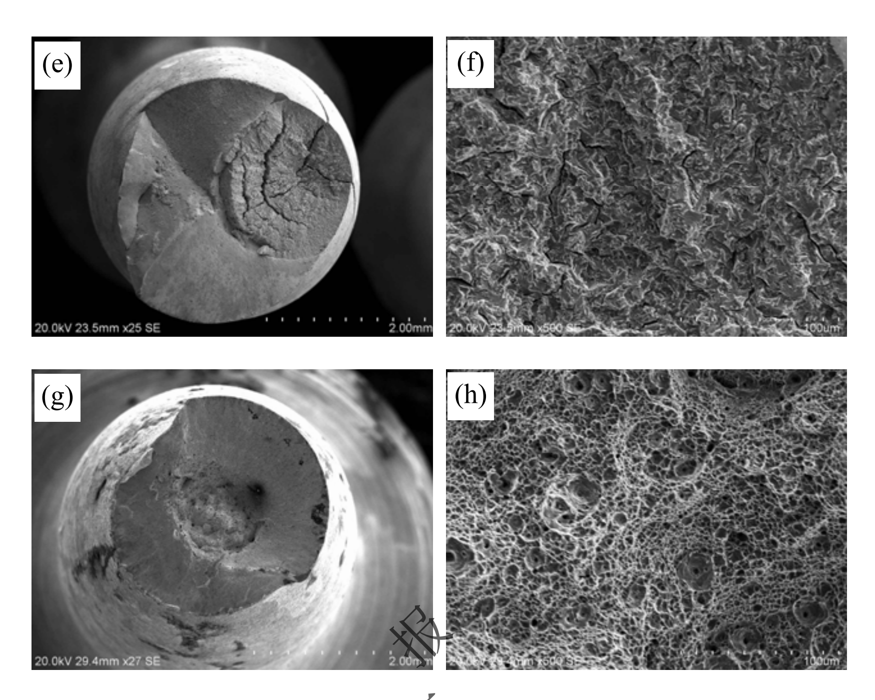


图 9 CLAM 钢在 200~500 ℃液态 Pb-Bi 中拉伸速率为 0.015 mm/min 时拉伸断口的宏观和微观断口形貌的 SEM 像

Fig.9 Macro (a, c, e, g) and micro (b, d, f, h) tensile fracture SEM images of CLAM steel in LBE under strain rate of 0.015 mm/min at 200 ℃ (a, b), 250 ℃ (c, d), 450 ℃ (e, f) and 500 ℃ (g, h)

3 分析讨论

上述实验研究表明，经低温回火硬化后的 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中表现出了对液态金属致脆的敏感性。在温度的影响下，CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中经 300~450 ℃、0.15 mm/min 速率下拉伸和在 250~450 ℃、0.015 mm/min 拉伸时均表现出明显的脆化现象，与在 Ar 气中的试样相比，总延伸率显著降低，但是屈服强度和抗拉强度变化不大。通常情况下，液态金属致脆更倾向于在应力集中区域出现[15]。通过对拉伸曲线分析发现，CLAM 钢在液态金属中的脆化主要发生在材料发生颈缩之后。宏观断口形貌观察表明，发生脆断的试样仅出现少量颈缩。以上结果说明，液态 Pb-Bi 对 CLAM 钢的屈服强度和抗拉强度没有影响，且发生液态金属致脆现象应该开始于 CLAM 钢发生颈缩的时候。而 CLAM 钢在接触液态 Pb-Bi 后在“韧谷”温度范围内发生脆化可能是由于液态 Pb-Bi 的影响使得在颈缩过程中的应力集中超过了临界解理应力，或者说是临界解理应力降低造成的。显然，CLAM 钢在 Ar 气环境中均为韧性断裂，这也就是说在 Ar 气环境中，CLAM 钢即使发生颈缩也没有因为应力集中而超过临界解理应力，由此可以说明 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中发生解理断裂很可能是由于其与液态 Pb-Bi 接触后使得临界解理应力降低造成的。通常，临界解理应力 σ_c 可以用下式表示[15]：

chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma_S}{\alpha}} \tag{1}$$

式中，E 为 Young's 模量，γ_s 为材料的表面能，α 是材料的点阵参数。式(1)中除了 γ_s，其它参数在液态 Pb-Bi 和 Ar 气环境中都相同，这就说明与液态 Pb-Bi 接触后 CLAM 钢的表面能会有所降低。这一结果再次印证了目前普遍接受的液态金属会降低原子间结合键从而导致表面能降低使得材料脆化的机制，即"Rehbinder 效应"[21]。Stoloff 等 [22]阐明了液态金属原子的吸附可导致裂纹尖端的原子间键能强度降低，使得微裂纹更容易萌生和扩展，进而发生解理断裂。同时，Ye 等[23]研究发现，液态 Pb-Bi 可促进放射性裂纹形成，导致材料在塑形变形区域发生脆性断裂。通过微观断口分析发现，CLAM 钢在韧谷温度范围内与液态 Pb-Bi 接触后的断口边缘均出现明显的裂纹萌生点，且断口均表现出典型的脆性解理断裂。由于微裂纹多在靠近颈缩的塑性变形区域形成，导致靠近颈缩区域最先发生脆性开裂，裂纹以放射形向试样芯部快速扩展，使得试样刚开始颈缩即发生断裂。由于液态 Pb-Bi 通过原子渗透可与 Fe 原子以及其它合金元素原子发生反应，使得原子间结合力降低，进而加速萌生的裂纹扩展，使得 CLAM 钢提前发生断裂，导致总延伸率下降。由于技术水平限制，本工作并未能给出有关液态 Pb-Bi 原子渗透进入马氏体板条或裂纹尖端中的直接证据，但是对于液态金属可以渗透进入马氏体板条界和裂纹尖端的现象已有报道[24]。

此外，韧谷现象的出现说明 CLAM 钢发生脆化是由于液态 Pb-Bi 原子渗透和温度的协同作用造成的，CLAM 钢只有在特定的韧谷温度区间内才会发生液态 Pb-Bi 致脆现象，本工作中即使在液态 Pb-Bi 环境中拉伸实验温度低于 250 ℃或者高于 450 ℃的试样，其断裂方式仍为韧性断裂。Martin 等[25]对低活化马氏体耐热钢在液态 Pb-Bi 中的腐蚀行为研究表明，在静态液态 Pb-Bi 环境中，低活化马氏体耐热钢在低于 500 ℃时只会发生浸润并不会发生氧化反应。因此，CLAM 钢在 250~450 ℃区间内发生液态 Pb-Bi 脆化可能与液态金属和固态金属之间的润湿性有关，通常液态金属与钢之间良好的润湿性是发生液态金属脆化的先决条件之一。本工作在较低实验温度下 CLAM 钢与液态 Pb-Bi 的润湿性不是很好，导致脆化现象没有发生。随着温度升高到 250~450 ℃时，固液界面的润湿性得到改善，液态 Pb-Bi 原子溶解 Fe 及其它合金元素，导致裂纹尖端的原子键断裂，临界解理断裂应力降低，加速了裂纹扩展，使得材料发生脆性断裂现象。同时，由于在该温度区间内材料因低温回火后自身储备韧性不足，也是 CLAM 钢发生脆性断裂关键因素之一。随着温度继续升高，材料自身的韧性提高后弥补了润湿等脆化因素，此时韧性发生回复，脆化现象消失。

不同拉伸速率实验结果表明，CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中致脆敏感性与应变速率也有关系，在慢速拉伸条件下(0.015 mm/min)，CLAM 钢发生液态金属脆化的温度范围更大。这是由于在较低的应变速率下，拉伸破坏了试样表面原已存在的氧化膜，提高了新的金属表面的润湿性，促进了液态 Pb-Bi 原子的渗透[10]，且液态 Pb-Bi 与试样表面接触时间更长，进而在慢速拉伸下表现出更高的液态 Pb-Bi 脆化敏感性。Hamouche-Hadjem 等[9]在研究应变速率对 T91 钢和 316L 不锈钢在液态 Pb-Bi 中的影响时也发现，应变速率

chinaXiv:201703.01070v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:201703.01070v1

对液态金属致脆影响很大，通常在应变速率较小的条件下液态金属致脆更容易出现。

4 结论

(1) 经低温回火硬化后的 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中表现出对液态金属致脆的敏感性，造成脆化的原因是由于液态 Pb-Bi 接触裂纹尖端后使原子间结合强度降低、表面能降低，进而导致临界解理应力降低，促进脆性断裂的发生。

(2) CLAM 钢与液态 Pb-Bi 接触后对强度基本没有影响，但在一定温度区间会使材料的延伸率极度恶化，出现“韧谷”现象，试样均发生脆性解理断裂，且断裂都发生在颈缩开始后，仅出现少量颈缩。当拉伸温度在低于或高于韧谷温度区间时，脆断现象消失，总延伸率回复到与对比试样相同水平，韧性回复。

(3) 应变速率对 CLAM 钢在液态 Pb-Bi 中发生脆化也有一定的影响。在拉伸速率为 0.15 mm/min 时，韧谷的温度范围约在 300~450 ℃之间，而当拉伸速率降低到 0.015 mm/min 时，韧谷温度区间扩大，介于 250~450 ℃。

参考文献

[1] Liu S J, Huang Q Y, Peng L, et al. Microstructure and its influence on mechanical properties of CLAM steel [J]. Fusion. Eng. Des., 2012, 87: 1628

[2] Kurtz R J, Alamo A, Lucon E, et al. Recent progress toward development of reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion structural applications [J]. J. Nucl. Mater., 2009, 386-388: 411

[3] Muroga T, Gasparotto M, Zinkle S J. Overview of materials research for fusion reactors [J]. Fusion. Eng. Des., 2002, 61-62: 13

[4] Jones R H, Heinisch H L, McCarthy K A. Low activation materials [J]. J. Nucl. Mater., 1999, 271-272: 518

[5] Chen X Z, Yuan Q B, Madigan B, et al. Long-term corrosion behavior of martensitic steel welds in static molten Pb–17Li alloy at 550 ℃ [J]. Corros. Sci., 2015, 96: 178

[6] Konys J, Krauss W, Voss Z, et al. Corrosion behavior of EUROFER steel in flowing eutectic Pb-17Li alloy [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 329-333: 1379

[7] Dai Y, Long B, Groeschel F. Slow strain rate tensile tests on T91 in static lead–bismuth eutectic [J]. J. Nucl. Mater., 2006, 356: 222

[8] Van den Bosch J, Coen G, Hosemann P, et al. On the LME susceptibility of Si enriched steels [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 429: 105

[9] Hamouche-Hadjem Z, Auger T, Guillot I, et al. Susceptibility to LME of 316L and T91 steels by LBE: Effect of strain rate [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 376: 317

[10] Van den Bosch J, Sapundjiev D, Almazouzi A. Effects of temperature and strain rate on the mechanical

chinaXiv:201703.01070v1

properties of T91 material tested in liquid lead bismuth eutectic [J]. J. Nucl. Mater., 2006, 356: 237

[11] Long B, Tong Z, Gröschel F, et al. Liquid Pb-Bi embrittlement effects on the T91 steel after different heat treatments [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 377: 219

[12] Liu J, Huang Q Y, Jiang Z Z, et al. Effect of strain rate on the mechanical properties of CLAM steel in liquid PbLi eutectic [J]. Fusion. Eng. Des., 2013, 88: 2603

[13] Van den Bosch J, Bosch R W, Sapundjiev D, et al. Liquid metal embrittlement susceptibility of ferritic-martensitic steel in liquid lead alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 376: 322

[14] Legris A, Nicaise G, Vogt J B, et al. Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead [J]. Scr. Mater., 2000, 43: 997

[15] Nicaise G, Legris A, Vogt J B, et al. Embrittlement of the martensitic steel 91 tested in liquid lead [J]. J. Nucl. Mater., 2001, 296: 256

[16] Dai Y, Long B, Jia X, et al. Tensile tests and TEM investigations on LiSoR-2 to -4 [J]. J. Nucl. Mater., 2006, 356: 256

[17] Dai Y, Wagner W. Materials researches at the Paul Scherrer Institute for developing high power spallation targets [J]. J. Nucl. Mater., 2009, 389: 288

[18] Van den Bosch J, Coen G, Bosch R W, et al. TWIN ASTIR: First tensile results of T91 and 316L steel after neutron irradiation in contact with liquid lead–bismuth eutectic [J]. J. Nucl. Mater., 2010, 398: 68

[19] Long B, Dai Y, Baluc N. Investigation of liquid LBE embrittlement effects on irradiated ferritic/martensitic steels by slow-strain-rate tensile tests [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 431: 85

[20] Joseph B, Picat M, Barbier F. Liquid metal embrittlement: A state-of-the-art appraisal [J]. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 1999, 5: 19

[21] Shchukin E D. Physical-chemical mechanics in the studies of Peter A. Rehbinder and his school [J]. Colloids. Surf., 1999, 149A: 529

[22] Stoloff N S, Johnston T L. Crack propagation in a liquid metal environment [J]. Acta Metall., 1963, 11: 251

[23] Ye C Q, Vogt J B, Serre I P. Liquid metal embrittlement of the T91 steel in lead bismuth eutectic: The role of loading rate and of the oxygen content in the liquid metal [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A608: 242

[24] Hémery S, Auger T, Courouau J L, et al. Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 441

[25] Martín F J, Soler L, Hernández F, et al. Oxide layer stability in lead–bismuth at high temperature [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 335: 194